

Термодинамика образования гибридных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Болячкина М.С.¹

Научный руководитель: Цветков Д.С.², к.х.н., доцент

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет

¹Bms-ekt@mail.ru; ²dmitry.tsvetkov@urfu.ru

Гибридные перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) рассматриваются как перспективные материалы для солнечной энергетики с большим коэффициентом полезного действия по сравнению с коммерческими изделиями на основе кремния. Данные перовскиты обладают высокой диэлектрической проницаемостью, широким диапазоном оптического поглощения, небольшой безизлучательной рекомбинацией и фотолюминесценцией, что в целом определяет к ним интерес со стороны оптоэлектроники и фотовольтаики. Однако, в литературе крайне мало сведений о термодинамической устойчивости данных соединений.

Поэтому целью данной работы являлось изучение термодинамики образования гибридных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при помощи калориметрии растворения и измерения давления насыщенного пара галогенидов метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в широком диапазоне температур методом увлечения потоком.

Синтез галогенидов метиламмония был произведен из водного раствора метиламина (х.ч.) и соляной (ос.ч.), бромоводородной (х.ч.) и йодоводородной (х.ч.) кислот путем добавления кислоты к раствору метиламина при охлаждении и постоянном перемешивании с дальнейшим выпариванием на водяной бане: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HX} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Для получения галогенидов свинца использовались трехводный уксуснокислый свинец (х.ч.) и соответствующие кислоты: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{HX} \rightarrow \text{PbX}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). После сливания растворов полученный осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме при нагреве. Гибридные перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были получены методом ампульного синтеза: $\text{PbX}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{X} = \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Исходную шихту галогенидов метиламмония и галогенидов свинца пересыпали в стеклянную пробирку и запаивали под вакуумом. Отжиг производился при температуре 150-200 °С в течение 48 часов. Фазовый состав образцов на всем промежутке синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении при комнатной температуре.

Давление насыщенного пара измеряли методом транспирации в специальной установке, включающей в себя стеклянный реактор, трехзонную печь и газовый расходомер РРГ-12. В качестве газа-носителя использовали аргон. Управление установкой было реализовано в среде LabVIEW. Эталонном для оценки погрешности измерения давления пара послужил хлорид аммония. Измеренное в настоящей работе давление насыщенного пара NH_4Cl отклонялось от литературных значений не более чем на 5%. Образец галогенида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) для измерения давления пара высушивали под вакуумом и загружали в стеклянный реактор. Измерения проводились в диапазоне температур от 140 до 270 °С и при потоке аргона от 40 до 60 мл/мин. По результатам измерения давления насыщенного пара рассчитывали стандартные энтальпии и энтропии сублимации галогенидов метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Методом калориметрии экспериментально определены теплоты растворения гибридных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), галогенидов метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), галогенидов свинца PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), и на их основе рассчитаны стандартные энтальпии образования гибридных перовскитов при 298 К. В качестве растворителя использовался диметилсульфоксид, который хранили над цеолитами NaA (размер пор 4 Å). Поскольку исследуемые вещества гигроскопичны, взвешивание в специальные ампулы проводили в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона, после чего эти ампулы запаивали. Затем ампулы помещали в калориметр, измерения проводились в изотермических условиях при 298 К как на калориметре оригинальной конструкции типа Тиана-Кальвэ, так и на калориметре ДАК-1-1 с дальнейшим сравнением полученных результатов.